

JP2001137704

Publication Title:

METHOD FOR MANUFACTURING MODIFIED HIGHLY-WATER- ABSORPTIVE RESIN

Abstract:

Abstract of JP2001137704

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing highly-water-absorptive resin used in fields of sanitary material and the like, which is excellent in resistance to moisture absorption blocking and which demonstrates excellent absorption properties and, particularly, a low backflow property when it is formed into an adsorbent article. SOLUTION: This modified highly-water-absorptive resin is prepared by drying a mixture of highly-water-absorptive resin powder, inorganic material powder and inorganic material sol. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-137704
(P2001-137704A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	マークト ² (参考)
B 01 J 20/26		B 01 J 20/26	D 4 C 0 0 3
20/30		20/30	4 G 0 6 6
// A 6 1 F 13/472		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
13/15		3/36	
C 0 8 K 3/00		C 0 8 L 101/14	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-327918	(71)出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成11年11月18日(1999.11.18)	(72)発明者	鷹田 耕三 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	阿津地 稔 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質された高吸水性樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 衛生材料分野等で使用される高吸水性樹脂について、耐吸湿ブロッキング性に優れ、吸収体物品に加工した時の吸収特性、特に逆戻り性に優れたものを製造する方法を提供する。

【解決手段】 高吸水性樹脂粉末、無機物質粉末および無機物ゴルの混合物を乾燥して調製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】高吸水性樹脂粉末、無機物質粉末および無機物ゾルの混合物を乾燥して調製することを特徴とする改質された高吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は改質された高吸水性樹脂の製造方法に関する。更に詳しくは、無機物質粉末および無機物ゾルの添加により改質された、耐吸湿プロッキング性、紙おむつ等の吸収体物品を形成した時の吸収特性、特に逆戻り性に優れる高吸水性樹脂の製造方法に関するものである。すなわち、本発明は化学品製造技術に属するものである。

【0002】

【従来の技術】多量の水を吸収する樹脂、すなわち高吸水性樹脂として、澱粉ーアクリロニトリルグラフト共重合体の部分加水分解物、架橋ポリアクリル酸部分中和塩、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系などの吸水性樹脂が知られている。これらの高吸水性樹脂の粉末は、生理用品、紙おむつ等の衛生材料において体液を吸収し、漏出を防止する体液吸収剤として有用である他、土壤の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、汚泥凝固剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。上記の高吸水性樹脂の用途の中で、最も多く高吸水性樹脂が使用される分野は、生理用品、紙おむつ等の衛生材料分野である。これらの衛生用品に要求される性質は、体液を吸収した後、その表面がさらっとしていて、圧力をかけた場合にも吸収した体液が逆戻りしないことである。しかしながら、従来の高吸水性樹脂粉末は、高温度下で樹脂を貯蔵したり、紙おむつなどの製造機に供給する過程において、吸湿した高吸水性樹脂粉末同士がプロッキングして機械への付着が起こったり、吸湿プロッキングにより高吸水性樹脂のホッパーからの排出や機械への連続定量供給が不能となったりする等の問題があった。この吸湿プロッキング性を改良する方法として、高吸水性樹脂と、平均粒子径0.05ミクロン以下で比表面積1m²/g以上の微粉末状の陳水性シリカとを混合する方法(特開昭56-133028号公報)、高吸水性樹脂に含水二酸化ケイ素、含水酸化アルミニウム、含水酸化チタン及びこれらの無水物などの粉末を混合する方法(特開昭59-80459)、HLB7~18のシリコーン系の界面活性剤により高吸水性樹脂を処理する方法(特開平9-136966)等が提案されている。しかしながら、上記に紹介した方法のうち、陳水性シリカを混合する方法では、吸湿プロッキング性は改良されるものの、陳水性シリカで高吸水性樹脂粒子の表面が覆われため、衛生材料に加工した時の吸収特性、特に逆戻り性が悪くなったり、微粒子状シリカを混合するため多量の粉塵が発生する等の問題があった。また、含水二酸化ケ

イ素、含水酸化アルミニウム、含水酸化チタンおよびこれらの無水物等の粉末を混合する方法においては、これらの無機粉未が陳水性でない場合には、吸湿プロッキング性の改良が不十分となったり、添加した無機微粉末に基づく発塵により作業環境が悪化する等の問題があり、陳水性である場合には、上記の陳水性シリカを混合した時と同様の問題があった。さらに、シリコーン系の界面活性剤で処理する方法は、高吸水性樹脂粒子の表面が陳水性物質で覆われるため、衛生材料に加工した時の吸収特性、特に逆戻り性が悪くなる問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これらの問題を改良すること、すなわち耐吸湿プロッキング性に優れ、吸収体物品に加工した時の吸収特性、特に逆戻り性に優れた高吸水性樹脂の製造を可能とする方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題を改良するために銳意研究を重ねた結果、高吸水性樹脂粉末、無機物質粉末と無機物ゾルの混合物を乾燥させることにより、上記目的を達成し得ることを見出して本発明を完成したのである。すなわち、本発明は高吸水性樹脂粉末、無機物質粉末および無機物ゾルの混合物を乾燥して調製することを特徴とする改質された高吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる高吸水性樹脂粉末としては、実質的に水に溶解せず、水を吸収し膨潤するものであれば、特に制限はなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール/アクリル酸塩)共重合架橋体、澱粉ーアクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)およびポリビニルアルコールーポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合架橋体のようなカルボキシル基またはその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチセルロース塩架橋体のような多糖類の部分架橋体が挙げられる。これらの高吸水性樹脂のうち、吸水性能の点からは、ポリアクリル酸塩架橋体または澱粉ーアクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)を用いることが好ましく、さらにはポリアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。なお、これらの高吸水性樹脂は、本発明において、それぞれを単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の高吸水性樹脂において、塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアモニウム塩等が挙げられる。ここで、上記高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて酸基の0.01~100%が塩になっているものが好ましく、より好ましくは1~99%が塩になつてゐるものであり、さらに好ましくは40~95%が塩のものである。高吸水性樹脂の粉末粒子の形状については粉粒状であれば特に限定ではなく、粒状、顆粒状、造粒

状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状等のいずれの形状であってもよい。該高吸水性樹脂の粒度分布についても制限ではなく、通常1~1000μm、好ましくは10~900μm、更には50~850μmの粒子の含有量が95重量%以上のものが好ましい。

【00006】本発明に用いられる無機物ゾルとしては、二酸化ケイ素、アルミナ、リチウムシリケート等の無機物の微粒子（直径1~500nm）を分散媒に分散させたコロイド溶液を挙げることができる。該無機物ゾルの分散媒としては、水や有機溶媒が用いられ、有機溶媒としては、メタノール、イソプロパノール、ニアノール、イソブタノール、エチレングリコール、プロピルセロソルブル、N,N-ジメチルアセトアミド等の親水性有機溶媒が用いられる。これら分散媒のうち、本発明にとり安全性、取り扱い性の点から水が好ましい。そのようなコロイド溶液は、通常その固形分が5~40%（wt/wt）となるように調整される。なお、これらの無機物ゾルは、それそれを単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。高吸水性樹脂に対する無機物ゾルの添加量は、固形分として通常0.02~4重量%、好ましくは0.03~3重量%、更に好ましくは0.05~1重量%である。

【00007】本発明に用いられる無機物質粉末としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硅酸カルシウム、硅酸マグネシウム、クレー、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ゼオライト等が挙げられる。粒子径としては、100μm以下、好ましくは30μm以下のものが適当である。高吸水性樹脂に対する無機物質粉末の添加量は、通常0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%、更に好ましくは0.1~1重量%である。

【00008】本発明においては、高吸水性樹脂粉末、無機物質粉末および無機物ゾルの混合物が用いられるが、その混合物を調製するための混合方法として格別なものではなく、通常の混合方法、混合装置を用いればよいが、本発明の目的とする特性の優れた高吸水性樹脂を効率的に得るために、高吸水性樹脂粉末に無機物質粉末を配合し混合した後無機物ゾルを混合して三者の混合物とするのが好ましい。高吸水性樹脂と無機物質粉末を混合する方法としても、特に制限はないが、機械的流動下、ガスによる流動下で混合する方法が好ましい。機械的流動下で混合する際に用いられる装置としては、機械力による混合装置、具体的には、ニーダー、ナウター型混合機、ボールミル、V型混合機、レーディゲミキサー、ターピュライザー、リボン型混合機、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ、パドル型混合機、スクリュー型混合機、回転円盤型混合機、高速回転パドル型混合機等の混合機や、攪拌型乾燥機等が挙げられる。一方、ガスによる流動下で混合する際に用いられる装置としては、流動層乾燥機、噴霧乾燥機等が挙げられる。

る。高吸水性樹脂粉末に無機物質粉末を配合し混合して得られた混合物と無機物ゾルを混合する際に使用する装置についても、特に制限はなく通常の装置でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュー型混合機、スクリュー型押出基、レーディゲミキサー、ターピュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機などを挙げることができ、混合の際の速度は高速、低速を問わない。なお、無機物質粉末と高吸水性樹脂の混合と、得られた混合物と無機物ゾルの混合は、同一装置を用いてもよく、または異なる装置を用いてもできる。

【00009】本発明においては、上記高吸水性樹脂、無機物質粉末と無機物ゾルを混合した後、該混合物を乾燥するのであるが、この際の乾燥装置についても、特に制限はなく、通常の乾燥機を用いることができ、例えば、薄型混合乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が用いられる。なお、上記高吸水性樹脂と無機物質粉末の混合物と無機物ゾルの混合と、得られた混合物の乾燥は、同一装置を用いてもよく、また異なる装置を用いてもよい。混合物の乾燥は通常は40°C~250°C、好ましくは40°C~200°C、より好ましくは80°C~200°Cの温度範囲気下で行われる。

【0010】本発明において、高吸水性樹脂と他の物質との混合物の乾燥処理の際に、高吸水性樹脂の表面架橋処理を同時にこなすことができる。表面架橋処理には、高吸水性樹脂が有するカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の官能基と反応し得る架橋剤を用いればよく、例えば、ボリクリジルエーテル系化合物、ボリオール系化合物、ボリアミン化合物、ボリイミン系樹脂、カーボネート系化合物、ハロエポキシ系化合物、ボリアルデヒド系化合物などが挙げられる。

【0011】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。また、以下の実施例等において高吸水性樹脂の特性は以下の方法で測定した。

「吸水倍率」高吸水性樹脂0.5gを不織布製の袋に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、5分間水切りした後、袋の質量W₁(g)を測定した。同様の操作を高吸水性樹脂を用いないで行い、その時の質量W₀(g)を測定した。次式から吸水倍率を算出する。

$$\text{吸水倍率(g/g)} = (\text{質量W}_1(\text{g}) - \text{質量W}_0(\text{g})) / \text{高吸水性樹脂質量}$$

【0012】「耐吸湿ブロッキング性」直径6.0mmのステンレス製シャーレに高吸水性樹脂2.0gを均一に散布して、30°C、相対湿度80%下に所定時間放置する。所定時間後、シャーレを45度に傾け、高吸水性樹

脂の様子を観察した。吸湿ブロッキング性の評価基準は◎、○、△、×の4段階評価とした。

◎：高吸水性樹脂がシャーレに付着していない。

○：高吸水性樹脂の一部がシャーレに付着している。

△：高吸水性樹脂の大半がシャーレに付着している。

×：高吸水性樹脂の全部がシャーレに付着している。

【0013】「逆戻り性」高吸水性樹脂10gと木材パルプ10gとを、混合機を用いて混合し、100mm×40mmの混合シートを作製した。得られた混合シートを不織布と防水シートで上下から包み込み評価用の吸収体とした。上記吸収体に生理食塩水50gを15分間隔で3回加え、さらに30分後、吸収体の上にろ紙1枚を置き、5g/cm²の荷重を15秒間かけることにより、吸収体からろ紙に移行する生理食塩水の量を逆戻り量(g)とした。

【0014】○ 実施例1および比較例1

直径150mmのガラス製シャーレにアクリル酸ナトリウム9.5g、アクリル酸2.4g、エチメチロールプロパンニアクリレート0.05g、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノ0.01gおよび脱イオン水180gを仕込み、これに高圧水銀灯を照射して重合をおこない、含水ゲルを得た。この含水ゲル状重合体を150℃で熱風乾燥し、粉碎して粒度調整し1.05～8.50mmの高吸水性樹脂(A1)を得た。この表面架橋していない高吸水性樹脂(A1)を比較例1の高吸水性樹脂とし、その特性の評価結果を表1に示す。高吸水性樹脂(A1)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックス20、日産化学工業(株)、固形分20%)0.5gを噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で10分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0015】○ 実施例2

高吸水性樹脂(A1)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、アルミナゾル(商品名:アルミナゾル-200、日産化学工業(株)、固形分10%)1.0g、エチレングリコールジグリシルエーテル0.1g、脱イオン水1.4gからなる混合液を噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で30分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0016】○ 実施例3および比較例2

高吸水性樹脂(A1)100gを攪拌しながら、エチレングリコールジグリシルエーテルの1.0%水溶液を2gを噴霧し、120℃で30分間加熱乾燥することにより表面近傍が架橋処理された高吸水性樹脂(A2)を得た。

た。この表面架橋してある高吸水性樹脂(A2)を比較例2の高吸水性樹脂とし、その特性の評価結果を表1に示す。高吸水性樹脂(A2)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックス20、日産化学工業(株)、固形分20%)0.5gを噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で10分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0017】○ 実施例4

高吸水性樹脂(A2)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、アルミナゾル(商品名:アルミナゾル-200、日産化学工業(株)、固形分10%)1.0gを噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で10分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0018】○ 実施例5

高吸水性樹脂(A1)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスC、日産化学工業(株)、固形分20%)0.5g、エチレングリコールジグリシルエーテル0.1g、脱イオン水1.4gからなる混合液を噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で30分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0019】○ 実施例6

高吸水性樹脂(A1)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合した。得られた混合物を更に攪拌しながら、アルミナゾル(商品名:アルミナゾル-520、日産化学工業(株)、固形分10%)1.0g、エチレングリコールジグリシルエーテル0.1g、脱イオン水0.9gからなる混合液を噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で30分間加熱乾燥することにより本発明の改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0020】○ 比較例3

高吸水性樹脂(A2)100gと二酸化ケイ素0.5gとをミキサーに入れて攪拌、混合して改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0021】○ 比較例4

高吸水性樹脂(A1)100gをミキサーに入れて、攪拌しながら、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックス20、日産化学工業(株)、固形分20%)0.5g、エチレングリコールジグリシルエーテル0.1g、脱イオン水1.4gからなる混合液を噴霧添加して十分に混合した。混合物を120℃で30分間加熱乾燥することにより改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果

を表1に示す。

【0022】○ 比較例5

高吸水性樹脂(A1)100gをミキサーに入れて、攪拌しながら、アルミニナゾル(商品名:アルミニナゾル-200、日産化学工業(株)、固形分10%)1.0g、エチレンジリコールジグリジルエーテル0.1g、脱イオン水1.4gからなる混合液を噴霧添加して十分に混合した。混合物を120°Cで30分間加熱乾燥することにより改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を

表1に示す。

【0023】○ 比較例6

高吸水性樹脂(A2)100gとシリコーン系界面活性剤(ポリエチレンオキサイド変性シリコーンオイル、HLB=13)0.1gとをミキサーに入れて攪拌、混合して改質された高吸水性樹脂を得た。その評価結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	吸水倍率	耐袋温プロッキング性			逆戻り性(g)
		10分後	30分後	60分後	
実施例1	6.0	◎	◎	○	1.3
実施例2	6.1	◎	◎	○	0.8
実施例3	6.9	◎	◎	○	0.9
実施例4	5.9	◎	◎	○	1.0
実施例5	6.0	◎	◎	○	1.1
実施例6	6.0	◎	◎	○	0.7
比較例1	7.5	×	×	×	9.8
比較例2	5.8	△	×	×	2.1
比較例3	5.8	○	△	△	1.9
比較例4	5.9	○	△	×	2.5
比較例5	5.9	○	△	×	2.9
比較例6	5.8	◎	○	○	7.5

【0025】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる高吸水性樹脂は、高い吸水倍率を維持したまま、高温度下での吸温プロッキング性が改善されたものである。さらに本発明の製造方法により得られる高吸水性樹脂を用いて、

例えば繊維質材料とともに複合化して吸収性物品を作成すると、得られた吸収性物品は吸収特性の優れたものとなる。すなわち本発明の製造方法により得られる高吸水性樹脂を用いると、逆戻り性に優れた吸収性物品を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7
C08K 3/36
C08L 101/14

識別記号

F I
A 6 1 F 13/18

(参考)

B

Fターム(参考) 4C003 AA24 HA06
4G066 AA13B AA20B AA22B AA30B
AB05D AC01B AC13B AC17B
AE06B BA20 CA43 DA11
DA12 DA13 EA05 FA02 FA03
FA21 FA31 FA37
4J002 AB041 BE021 BG011 BN011
BN031 BN111 DE106 DE136
DE146 DG046 DG056 DJ006
DJ016 DJ036 DJ046 FD016

Part translation
from

JP-A No. 2001-137704

[Claim 1] A process for producing a modified highly water-absorbable resin which is characterized in that a mixture of a highly water-absorbable resin powder, an inorganic substance powder and an inorganic substance sol is prepared by drying.

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs] The present invention relates to a process for producing a modified highly water-absorbable resin. More particularly, the present invention relates to a process for producing a highly water-absorbable resin which is modified by adding an inorganic substance powder and an inorganic substance sol, and which is excellent in anti-moisture absorption blocking properties, absorption properties, particularly rewetting property, achieved in formation of absorbent core articles such as disposable diapers. Accordingly, the present invention relates to a technique for producing a chemical product.

[0002]

[Prior Art] As a resin that absorbs large quantity of water, i.e., a highly water-absorbable resin, water-absorbable resins such as partially hydrolyzed starch-acrylonitrile graft polymers, partially neutralized salts of cross-linked polyacrylic acid, and those polyethyleneoxide based, polyacrylonitrile based, and polyvinyl alcohol based resins, and the like have been known. Powder of these highly water-absorbable resins is useful as body fluid absorbents for absorbing body fluids and preventing leakage thereof in sanitary goods such as menstrual sanitary products, disposable diaper and the like, and has been used in applications such as water retention agents of soil, seed coating agents, waterproof agents, thickening agents, dew condensation preventive agents, sludge coagulants, desiccating agents, humidity conditioning agents and the like. Among such applications

of the highly water-absorbable resins, technical field in which the highly water-absorbable resin is most often used is the field of sanitary goods such as menstrual sanitary products, disposable diapers and the like. Properties required for these sanitary goods are having a smooth and dry surface after absorption of the body fluid, and absence of rewetting of the absorbed body fluid even though a pressure is applied. However, conventional highly water-absorbable resin powders involved problems such as: occurrence of adhesion to a machine through blocking of the highly water-absorbable resin powders which absorbed moisture; disabling discharge from the hopper and continuous and constant amount supply to the machine of the highly water-absorbable resin due to the moisture absorption blocking, in the step of storing the resin under a high humidity or supplying to a machine for manufacturing disposable diapers, and the like. As a method for improving the moisture absorption blocking properties: a method of mixing the highly water-absorbable resin with hydrophobic silica in a fine powdery form having an average particle diameter of 0.05 micron or less and a specific surface area of 50 m²/g or greater (JP-A No. S56-133028); a method of mixing a powder of hydrated silicon dioxide, hydrated aluminum oxide, hydrated titanium oxide, an anhydride thereof or the like with the highly water-absorbable resin (JP-A No. S59-80459); a method of treating the highly water-absorbable resin with a silicone based surfactant having an HLB of 7 to 18 (JP-A No. H9-136966), and the like were proposed. However, among the methods presented above, the method of mixing with hydrophobic silica was disadvantageous in that absorption properties, particularly rewetting property, are deteriorated upon processing into sanitary goods because the surface of the highly water-absorbable resin particles is covered by the hydrophobic silica, and that large quantity of dust may be generated because fine particulate

silica is mixed, and the like, although the moisture absorption blocking property may be improved. Furthermore, the method of mixing with a powder of hydrated silicon dioxide, hydrated aluminum oxide, hydrated titanium oxide, an anhydride thereof or the like is disadvantageous in: insufficient improvement of the moisture absorption blocking properties when these inorganic powders are not hydrophobic; degraded working environment due to the dust resulting from the added inorganic fine powder; and the like, while this method is disadvantageous in similar aspects to the aforementioned method of mixing with hydrophobic silica when the inorganic powders are hydrophobic. Moreover, the method of treating with a silicone based surfactant is disadvantageous in that absorption properties, particularly rewetting property, are deteriorated upon processing into sanitary goods because the surface of the highly water-absorbable resin particles is covered by the hydrophobic substance.

[0005]

[Mode for Carrying Out the Invention] The highly water absorbing resin powder used in the present invention is not particularly limited as long as it is not substantially dissolved in water but absorbs and swells water, and examples thereof include e.g., partial cross-linked polymers of a polymer compound having a carboxyl group or a salt thereof such as polyacrylate cross-linked polymers, poly(vinyl alcohol/acrylate) copolymerized cross-linked polymers, starch-acrylate graft copolymers (cross-linked polymers) and polyvinyl alcohol-poly maleic anhydride graft copolymerized cross-linked polymers; and partial cross-linked polymers of a polysaccharide such as carboxymethyl cellulose salt cross-linked polymers. Among these highly water absorbing resins, a polyacrylate cross-linked polymer or a starch-acrylate graft copolymer (cross-linked polymer) is preferably used in light of the absorption performance, and still more, a polyacrylate cross-linked polymer is most

preferably used. These highly water absorbing resins in the present invention may be used each alone, or two or more thereof may be used in combination. In the aforementioned highly water absorbing resin, examples of the salt include e.g., alkali metal salts, alkaline earth metal salts, ammonium salts and the like. Herein, the acid groups in the highly water absorbing resin are converted into the salt in percentages based on the number of moles of the acid groups of preferably 0.01 to 100%, more preferably 1 to 99%, and still more preferably 40 to 95%. The shape of the powder particle of the highly water absorbing resin is not particularly limited as long as it is in the form of powdery grain, and may be any shape of particulate, granular, agglomerated, squamous, massive, pearly, fine powdery and the like. The particle size distribution of the highly water absorbing resin is also not limited, but the particles having a particle size of usually 1 to 1000 μm , preferably 10 to 900 μm , and still more preferably 50 to 850 μm are included at a content of 95% by weight or more.

[0009]

In the present invention, the highly water-absorbable resin, the inorganic substance powder and the inorganic substance sol are mixed, and thereafter, the mixture is dried. The apparatus for drying in this step is not particularly limited but common dryer may be used. Examples of the apparatus for drying which may be used include e.g., thin-model mixing dryers, disk dryers, fluidized bed dryers, gas flow dryers, infra-red dryers, and the like. Mixing of the mixture of the highly water-absorbable resin and the inorganic substance powder with the inorganic substance sol, and drying of thus resulting mixture may be carried out using the same apparatus, or using distinct apparatuses. The drying of the mixture is usually carried out in an atmosphere of the temperature at 40°C to 250°C, preferably 40°C to 200°C, more

preferably 80°C to 200°C.

[0011]

[Examples] Hereinafter, the present invention will be explained in more detail by way of Examples and Comparative Examples, but the present invention is not anyhow limited by these Examples. Furthermore, in the following Examples and the like, properties of the highly water-absorbable resin were determined according to the following method.

"Water absorption capacity": The highly water-absorbable resin in an amount of 0.5 g was uniformly put in a bag made of unwoven fabric, and immersed in a 0.9 wt. % aqueous sodium chloride solution (physiological saline solution). Thirty minutes later, the bag was taken out, and subjected to dewatering for 5 min. Thereafter, the weight W_1 (g) of the bag was measured. Similar operation was conducted without using the highly water-absorbable resin, and the weight W_0 (g) in this case was measured. Water absorption capacity is measured according to the following formula.

Water absorption capacity (g/g) = (weight W_1 (g) - weight W_0 (g)) / weight of the highly water-absorbable resin
[0012]

"Anti-moisture absorption blocking property": In a stainless dish having a diameter of 60 mm is uniformly spread 2.0 g of the highly water-absorbable resin, and the dish is left to stand at 30°C and at a relative humidity of 80% for a predetermined time. After a lapse of the predetermined time, the dish was inclined 45 degree, and appearance of the highly water-absorbable resin was observed. The moisture absorption blocking property was evaluated according to four evaluation standards of *, O, △, and ×:

*: the highly water-absorbable resin not adhered on the

dish;

O: a part of the highly water-absorbable resin adhered on the dish;

△: almost highly water-absorbable resin adhered on the dish; and

*: the highly water-absorbable resin entirely adhered on the dish.

[0013]

"Rewetting property": The highly water-absorbable resin in an amount of 10 g and 10 g of wood pulp were mixed using a mixer to produce a mixed sheet of 100 mm x 400 mm. Thus resulting mixed sheet was wrapped with nonwoven fabric on the top face and with a waterproof sheet on the bottom face to give an absorbent core for evaluation. To the absorbent core was added 50 g of a physiological saline solution three times at intervals of 15 minutes. Further, 10 sheets of filter paper were placed on the absorbent core 30 minutes later, and then a load of 5 g/cm² was applied for 15 sec. Accordingly, amount of the physiological saline solution transferred from the absorbent core to filter paper was determined as rewetting amount (g).

[0014] ◉ Example 1 and Comparative Example 1

In a glass Petri dish having a diameter of 150 mm were charged 95 g of sodium acrylate, 24 g of acrylic acid, 0.05 g of trimethylolpropane triacrylate, 0.01 g of 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one and 180 g of deionized water. Thereto was irradiated with a high-pressure mercury lamp to permit polymerization. Thus, hydrogel was obtained. This hydrogel polymer was subjected to hot-air drying at 150°C, and pulverized to adjust the particle diameter so that a highly water-absorbable resin (A1) of 105 to 850 µm was obtained.

This highly water-absorbable resin (A1) without subjecting to surface crosslinking was designated as a highly water-absorbable resin of Comparative Example 1. Results of evaluation of its properties are shown in Table 1. The highly water-absorbable resin (A1) in an amount of 100 g and 0.5 g of silicon dioxide were placed in a mixer, followed by stirring to allow for mixing. To thus resulting mixture was added by spraying a mixed liquid including 0.5 g of colloidal silica (trade name: Snowtex 20, Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 20%), 0.1 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 1.4 g of deionized water while further stirring to mix intimately. The mixture was subjected to drying by heating at 120°C for 30 min to obtain the modified highly water-absorbable resin of the present invention. Results of its evaluation are shown in Table 1.

[0015] ◦ Example 2

The highly water-absorbable resin (A1) in an amount of 100 g and 0.5 g of silicon dioxide were placed in a mixer, followed by stirring to allow for mixing. To thus resulting mixture was added by spraying a mixed liquid including 1.0 g of alumina sol (trade name: Alumina sol-200, Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 10%), 0.1 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.9 g of deionized water while further stirring to mix intimately. The mixture was subjected to drying by heating at 120°C for 30 min to obtain the modified highly water-absorbable resin of the present invention. Results of its evaluation are shown in Table 1.

[0018] ◦ Example 5

The highly water-absorbable resin (A1) in an amount of 100 g and 0.5 g of silicon dioxide were placed in a mixer, followed by stirring to allow for mixing. To thus resulting mixture was added by spraying a mixed liquid

including 0.5 g of colloidal silica (trade name: Snowtex C, Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 20%), 0.1 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 1.4 g of deionized water while further stirring to mix intimately. The mixture was subjected to drying by heating at 120°C for 30 min to obtain the modified highly water-absorbable resin of the present invention. Results of its evaluation are shown in Table 1.

[0019] ◦ Example 6

The highly water-absorbable resin (A1) in an amount of 100 g and 0.5 g of silicon dioxide were placed in a mixer, followed by stirring to allow for mixing. To thus resulting mixture was added by spraying a mixed liquid including 1.0 g of alumina sol (trade name: Alumina sol-520, Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 10%), 0.1 g of ethylene glycol diglycidyl ether and 0.9 g of deionized water while further stirring to mix intimately. The mixture was subjected to drying by heating at 120°C for 30 min to obtain the modified highly water-absorbable resin of the present invention. Results of its evaluation are shown in Table 1.

[Table 1]

	Water absorption capacity	Anti-moisture absorption blocking property			Rewetting property (g)
		10 min later	30 min later	60 min later	
Example 1	60	•	•	○	1.3
Example 2	61	•	•	○	0.8
Example 3	59	•	•	○	0.9
Example 4	59	•	•	○	1.0
Example 5	60	•	•	○	1.1
Example 6	60	•	•	○	0.7
Comparative Example 1	75	×	×	×	9.8
Comparative	58	△	×	×	2.1

Example 2					
Comparative Example 3	58	o	a	a	1.9
Comparative Example 4	59	o	a	x	2.5
Comparative Example 5	59	o	a	x	2.9
Comparative Example 6	58	o	o	o	7.5